تأثیر مقادیر متفاوت ZnO بر تغییرات ریزساختاری در شیشه‌های آلومینوسیلیکاتی*

زهرا کهربایی[۱]　سجاد ازغندی‌راد[۲]　جواد نعیم‌آبادی[۳]　مسعود توکلیان اکبری[٤]　سحر ملازاده بیدختی[٥]　محمد مزینانی[٦]

چکیده

در تحقیق حاضر تأثیر مقادیر متفاوت ZnO بر خواص فیزیکی و رفتار تبلور شیشه‌های سیستم SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5-CaF_2-CaO-K_2O-Na_2O-xZnO بررسی شده است و تأثیر اکسید روی بر دماهای شیشه‌ای‌شدن و تبلور با استفاده از DTA مطالعه شد. نوع و شدت پیوندها با استفاده از FTIR و RAMAN، نوع فازهای متبلورشده به‌کمک XRD و درنهایت ریزسختی شیشه‌ها با آزمون ویکرز مطالعه شد. برای مطالعهٔ تأثیر عملیات حرارتی بر دما و نوع فازهای متبلورشده، نمونه‌های تهیه‌شده به‌صورت جداگانه در ۲دمای ۷۵۰ °C و ۱۱۰۰ °C به‌مدت ۳ساعت عملیات حرارتی شدند. نتایج DTA نشان داد افزایش مقدار اکسید روی تا ۳درصد وزنی، منجر به افزایش نسبی دمای تبلور می‌شود. نتایج FTIR حاکی از آن بود که اکسید روی تأثیر چشمگیری بر نوع پیوندها در نمونه‌های شیشه‌ایی نداشته است. پس از نرماله‌کردن نتایج میکروسختی ویکرز و ارزیابی این نتایج به‌کمک ANOVA، مشخص شد در مقایسه با نمونهٔ بدون افزودنی، نمونه‌های حاوی ۱ و ۲گرم اکسید روی از سختی بالاتری برخوردارند.

واژه‌های کلیدی: شیشه – سرامیک، اکسید روی، عملیات حرارتی، میکروسختی.

The Effect of Different Amounts of ZnO on Structural Properties of Aluminosilicate Glasses

Z. Kahrobaie　S. Azghandi rad　J. Naiem abadi　M. tavakolian abkari
S. Mollazadeh Beidokhti　M. Mazinani

Abstarct

The effect of different amounts of ZnO on structural properties of SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5-CaF_2-CaO-K_2O-Na_2O-xZnO glasses was studied. The effect of ZnO addition on glass transition and crystallization temperatures were studied by DTA. FTIR and RAMAN were used to study the characteristic bands of prepared glasses. All samples were heat treated at two different temperatures of 750 and 1100°C. XRD analysis showed that anorthite and calciumphosphate were the main crystalline phases. Based on DTA and XRD results, samples with higher amounts of ZnO were crystallized at higher temperatures. No significant band changes were detected as a result of ZnO addition as spectroscopic results showed. Vickers microhardness numbers showed that ZnO addition up to 2gr lead to a significant ($p<0.05$) improvement in microhardness values.

Key Words: Glass-ceramic; Zinc Oxid; Heat-treatment; Micro-hardness.

---

* تاریخ دریافت مقاله ۹٦/۷/۱۰ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/٤/٦ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی‌ارشد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.
(۲) دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.
(۳) دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.
(٤) دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.
(٥) نویسندهٔ مسئول، استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.
(٦) دانشیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

Email: Mollazadeh.b@um.ac.ir

DOI: 10.22067/jmme.2020.39262

مقدمه

شیشه‌های آلومینوسیلیکاتی به‌علت ماندگاری مقبول در محیط‌های شیمیایی، قابلیت شکل‌پذیری بالا و ضریب انبساط حرارتی کم، به یکی از پرکاربردترین مواد در حوزۀ صنعت و فناوری تبدیل شده‌اند [1,2]. باتوجه‌به ویژگی‌های یادشده، این شیشه‌ها پتانسیل درخور توجهی برای استفاده در ترمیم دندان و بافت آسیب‌دیدۀ استخوان نیز دارند [5-3]. با گسترش نگرانی‌های جدید در حوزۀ استفاده از آمالگام به‌دلیل آزادشدن بخارات جیوه و همچنین افزایش تقاضا برای ترمیم‌های هم‌رنگ دندان، استفاده از سیمان‌های گلاس یونومر، توجه زیادی را به خود معطوف ساخته است [6,7]. گلاس یونومرها متشکل از ۲بخش پودر و مایع هستند: بخش مایع سیمان، محلولی شامل پلی‌آکریلیک اسید Polyacrylic acid و آب است، پودر نیز عموماً یک شیشۀ سیلیکاتی یا آلومینوسیلیکاتی است که با بخش مایع سیمان وارد واکنش می‌شود [8]. تاکنون مطالعات بسیار وسیعی درباره خواص و ویژگی‌های شیشه‌هایی که در ساخت گلاس یونومرها به کار می‌روند، انجام شده است. در بیشتر این مطالعات، نقش تغییر و بهینه‌سازی ترکیب شیمیایی شیشۀ پایه بر خواص فیزیکی، مکانیکی و پایداری شیمیایی شیشه‌ها مطالعه شده است [8,9]. نتایج این تحقیقات نشان می‌دهد که افزودن اکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی به ترکیب شیشه، خواص مکانیکی ترکیب سیمانی نهایی را بهبود می‌بخشد [8,9] . علاوه‌براین، محققان دریافتند که افزودن شیشه‌های زیست‌فعال (شیشه‌هایی با ترکیب پایۀ $CaO-SiO_2-P_2O_5$) به سیمان‌های دندانی، منجر به بازسازی عاج دندان می‌شود [10]. نتایج تحقیقیات محققان نشان داده است که حضور CaF_2 (فلورین) در ترکیب شیشه نیز تأثیر مثبتی در تعدیل خواص آن داشته و منجر به کاهش دمای ذوب و گرانروی می‌شود. فلورین ساختار شیشه را برهم می‌زند و منجر به تشکیل یون‌های فلوئور و اکسیژن غیرپل‌زن می‌شود. یون‌های فلوئور خاصیت ضدباکتریال دارند و می‌توانند جلو تشکیل حفرات ثانویه در دندان‌ها را از طریق تعویض با یون‌های هیدروکسیل موجود در هیدروکسی آپاتیت بگیرند [10]. علاوه‌براین، مطالعات محققان نشان داد اضافه‌شدن اکسید روی به ساختار شیشه‌های سیلیکاتی و بوروسیلیکاتی منجر به بهبود خواص شیمیایی و مکانیکی این دسته از مواد می‌شود [11,12]. همچنین نقش اکسید روی بر ساختار و خواص شیمیایی شیشه‌های آلومینوسیلیکاتی مانند دانسیته، حجم مولی، شاخص شکست نوری، ضریب انبساط حرارتی مطالعه شده است و اثرات آن با حضور اکسیدهای منیزیم، کلسیم، استرانسیم و باریم مقایسه شده است [11,12] . ترکیب شیمیایی پایۀ شیشۀ استفاده‌شده در تحقیق حاضر به‌صورت $SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5-CaO$ انتخاب شد و از مقادیر اندک اکسیدهای قلیایی برای کاهش نقطۀ ذوب و افزایش سیالیت مذاب استفاده شد. با وجود تحقیقات انجام‌شده برپایۀ مطالعات نویسندگان مقاله حاضر، تاکنون اثر افزودنی اکسید روی در سیستم‌های آلومینوسیلیکاتی که کاربردهای زیستی دارند، بررسی نشده است. براین‌اساس، هدف تحقیق حاضر مطالعۀ تأثیر اضافه‌کردن اکسید روی بر برخی خواص ساختاری شیشه‌های آلومینوسیلیکاتی است. بدین منظور درباره ترکیب نهایی $SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5-CaF_2-CaO-K_2O-Na_2O-xZnO$ تحقیق شد. تأثیر اکسید روی بر خواص و ساختار شیشه با استفاده از آزمون‌هایی همچون آنالیز حرارتی افتراقی (DTA)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)، طیف‌سنجی رامان و سختی‌سنجی میکرو ویکرز بررسی شد.

فعالیت‌های تجربی

برای تولید فریت شیشه، ترکیب پودر که شامل مواد اکسیدی ذکر شده در جدول ۱ است، تهیه و مخلوط شد. برای کدگذاری نمونه‌ها، نمونۀ با صفر گرم اکسید روی به‌عنوان نمونۀ شاهد با عنوان 0ZnO در نظر گرفته شد و به‌ترتیب کدهای 1ZnO، 2ZnO و 3ZnO مربوط به نمونه‌های حاوی ۱،۲ و ۳ گرم اکسید روی هستند.

جدول ۱ مقادیر مواد اولیهٔ اکسیدی استفاده‌شده برای تهیهٔ شیشه

نام ترکیب	مقدار(gr)	مقدار (mol)
Al_2O_3	۳۳	۰/۳۲
SiO_2	۲٤	۰/٤۰
CaF_2	۲۱/٦	۰/۲۸
P_2O_5	۱۸/۷	۰/۱۳
CaO	۹/۸	۰/۱۷
ZnO	۰-۱-۲-۳	۰-۰/۰۱۲-۰/۰۲۵-۰/۰٤۰
K_2O	۳	۰/۰۳۲
Na_2O	۱/۹۸	۰/۰۳۲

اکسید آلومینا، سیلیس، کربنات کلسیم، کربنات پتاسیم و اکسید روی با خلوص ۹۹/۹۰ درصد تهیه شده از شرکت لعاب مشهد با اندازه مش ٤۰۰ به‌عنوان مواد اولیهٔ استفاده‌شده است. همهٔ مواد بعد از توزین، با دقت هزارم گرم، مخلوط شدند. برای انجام عملیات ذوب، از بوته‌های ۱۵۰سی‌سی آلومینایی استفاده شد. گرمایش با نرخ ۱۰ °C/min تا دمای C ° ۱٤۵۰ انجام شد، سپس نمونه‌ها به‌مدت ۲ساعت در دمای ۱٤۵۰ °C نگهداری شدند. بعد آن مذاب حاصله در حوضچه‌های آب با دمای C ° ۲۵ کوئنچ شد و فریت نمونه‌ها تولید شد. برای شناسایی تأثیر مقادیر متفاوت اکسید روی بر ساختار ذرات شیشه، پودرهای تولیدشده در قالب ٤کد، بعد از آسیاب تحت آزمون حرارتی DTA قرار گرفتند. این آزمون با استفاده از دستگاه NETZSCH Geratebau با سرعت ۱۰ °C/min انجام شد. برای مطالعه تأثیر افزودن اکسید روی بر رفتار تبلور نمونه‌های شیشهٔ حاوی این اکسید، همهٔ نمونه‌ها به‌صورت جداگانه در ۲دمای ۷۵۰ °C و ۱۱۰۰ °C عملیات حرارتی شدند. عملیات حرارتی به‌صورت دومرحله‌ایی انجام شد و نمونه‌ها با سرعت 5°/min تا دمای 600°C حرارت داده شدند و پس از ۳ساعت نگهداری در این دما با سرعت 5°/min تا دمای نهایی گرم و ۳ساعت نیز در آن دما نگه داشته شدند. نمونه‌های به‌دست‌آمده با دستگاه پراش پرتو ایکس (PHILIPS PW1730) Tube:Cu LFF (X-ray λ=1.540598 Å) مطالعهٔ فازی شدند. بررسی‌های FTIR با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی (Avatar 370 FT-IR انجام شد. بررسی‌های رامان با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی Almega Thermo Nicolet Dispersive Spectrometer Raman انجام شد. طیف‌سنجی در محدودهٔ ۱۰۰–٤۲۰۰ cm^{-1} بود. لیزر استفاده‌شده تکفام، و با طول موج ۵۳۲ nm است. وضوح خروجی دستگاه ٤ cm^{-1} است. میکروسختی با استفاده از دستگاه میکروسختی ویکرز MITECH HV-1000 Micro Vickers Hardness Tester انجام شد. برای دستیابی به نتایج قابل مقایسه، نمونه‌های شیشه‌ای در قالب ٤گروه دوازده‌تایی آزموده شدند.

آزمون نرمال‌بودن توزیع متغیرها

در ابتدا لازم است داده‌های جمع‌آوری‌شده تحت آزمون مناسب، جهت سنجشِ نرمال‌بودنِ توزیع قرار گیرد. آزمون نرمال‌بودنِ توزیع داده‌ها از شایع‌ترین آزمون‌ها برای تعداد نمونه‌های کم و محدود است که محقق به نرمال‌بودن آن مشکوک است. آزمون‌های معمول تعیین نرمال‌بودن متغیرها شامل آزمون Shapiro-Wilk، Anderson-Darlin، Lilliefors، Jorqur-Bera و Kolmogorov–Smirnov است. آزمون استفاده‌شده در تحقیق حاضر در بیشتر موارد آزمون کولموگروف اسمیرونف (Kolmogorov–Smirnov) است. اساس این روش بر اختلاف بین فراوانی تجمعی نسبی مشاهدات با مقدار مورد انتظار تحت فرض صفر است. در فرض صفر گفته می‌شود که نمونه انتخاب‌شده دارای توزیع نرمال (پواسن، نمایی یا یکنواخت) است. آزمون کلموگروف اسمیرونوف یا K-S برای تطابق توزیع، احتمال‌های تجمعی مقادیر در مجموعه داده‌ها را با احتمال‌های تجمعی همان مقادیر در یک توزیع نظری خاص مقایسه می‌کند. اگر اختلاف آن به‌قدر کافی بزرگ باشد، این آزمون نشان خواهد داد که داده‌ها با هیچ‌کدام از توزیع‌های نظری تطابق ندارد. در این آزمون اگر معیار تصمیم (P-value) کمتر از ۵درصد (۰/۰۵) باشد، فرض صفر رد می‌شود؛ یعنی داده‌ها نمی‌توانند از یک توزیع خاص مانند نرمال، پواسن، نمایی یا یکنواخت برخوردار باشند. فرضیه‌های آزمون در تحقیق حاضر بدین شرح است:

H0: توزیع متغیرها نرمال است.

H1: توزیع متغیرها نرمال نیست.

بعد از اطمینان از نرمال‌بودن توزیع داده‌ها، می‌توان از ابزارهای دیگر آماری برای بررسی داده‌ها استفاده کرد.

آزمون آنالیز واریانس یک‌جهتهٔ ANOVA (Analysis of variances)

بعد از اطمینان از نرمال‌بودن داده‌های استخراج‌شده از آزمون میکروسختی، برای مقایسهٔ میانگین بیش از ۲جامعه از روش آنالیز واریانس استفاده شد که در آن تأثیر یک متغیر مستقل بر متغیر وابسته (در این تحقیق اکسید روی) بررسی می‌شود. فرض‌های استفاده‌شده در این آزمون:

H0: تفاوت معناداری بین نمونه‌ها وجود ندارد.

H1: تفاوت معناداری بین نمونه‌ها وجود دارد.

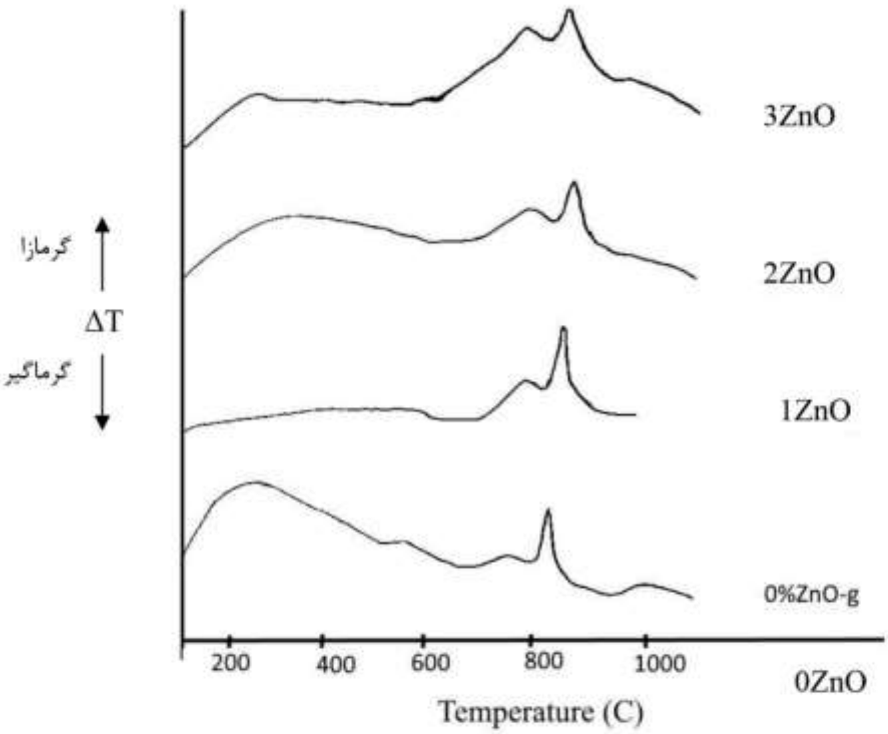
چنان‌چه مقدار محاسبه‌شده در این آزمون Fcritic از مقدار تعیین شدهٔ F بیشتر باشد، تفاوت معناداری دست‌کم بین میانگین ۲گروه از نمونه‌ها وجود دارد.

نتایج و بحث

شکل ۱ نتایج آنالیز DTA را نشان می‌دهد. آنالیز حرارتی افتراقی تا دمای ۱۱۰۰درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱۰درجه در دقیقه انجام شد. این آزمون برای مطالعه دمای تبلور شیشه‌ها استفاده می‌شود. پیک‌های گرماده در این آزمون نشان‌دهندهٔ استحالهٔ تبلور شیشه‌اند[13] . دماهای شیشه‌ای‌شدن و تبلور همهٔ نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. براساس نتایج DTA، می‌توان دریافت که با افزایش مقدار اکسید روی از مقدار صفر گرم در نمونهٔ ZnO۰ تا مقدار ۲گرم در نمونهٔ ۲ZnO، دمای تبلور افزایش می‌یابد. این افزایش می‌تواند ناشی از افزایش در ویسکوزیتهٔ شیشه یا ساختار منسجم‌تر این نمونه‌ها درنتیجهٔ تغییر در ترکیب باشد [13]. با افزایش بیشتر مقدار اکسید روی، در نمونهٔ ۳ZnO دمای تبلور تا حدودی کاهش یافته است. باید در نظر داشت همواره تیزترین و کمترین دمای پیک تبلور معیاری برای انتخاب بهترین رفتار بلورینگی است، به این معنا که شیشه با دمای کمتر در پیک تبلور، به‌دلایلی هم‌چون بازبودن ساختار و جدایش فازی تمایل بیشتری به بلورینگی دارد [13]. رفتار تبلور و استحکام ساختار شیشه رفتار عکس نشان می‌دهند [14]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت در شیشه با رفتار تبلور ضعیف‌تر یا دمای بلورینگی بالاتر می‌توان خواص مکانیکی بالاتری را انتظار داشت [14].

لازمه تشریح رفتار حرارتی در شیشه‌ها، دستیابی به درک درست از ریزساختار و شناخت نقش هر یون در این مواد است. یون‌هایی که با قرارگیری در ساختار تتراهدرال نقش یون شبکه‌ساز را ایفا می‌کنند، به‌دلیل برقراری پیوند با اکسیژن‌های پل‌زن، ساختار شیشه را مستحکم‌تر و پایداری شیمیایی را افزایش می‌دهند. برعکس یون‌هایی که به‌عنوان جبران‌کنندهٔ بار بین مکان‌های تتراهدرال قرار می‌گیرند، کامل با اکسیژن‌ها تبادل الکترون نمی‌کنند و فقط با جبران بار ساختار را پایدار می‌کنند و باعث بازشدن ساختار، کاهش پایداری شیمیایی و افت خواص مکانیکی شیشه می‌شوند. با کاهش پایداری شیمیایی، تمایل به تبلور نیز افزایش می‌یابد. یون‌های اصلاح‌کننده با بازکردن ساختار، شرایط نفوذ و جدایش فازی را ایجاد می‌کنند و درنتیجه تمایل برای جوانه‌زایی و تبلور فاز جدید حاصل می‌شود [2]. کاتیون روی نیز مانند آلومینیم در ساختار شیشه آلومینوسیلیکاتی می‌تواند به‌عنوان یون واسطه ایفای نقش کند. ادعا می‌شود یون روی در مقادیر کم وارد مکان‌های تتراهدرال می‌شود و مانند یک یون شیشه‌ساز عمل می‌کند؛ درحالی‌که در مقادیر بالاتر، این یون نقش اصلاح‌کنندهٔ ساختار را خواهد داشت و بار اضافی منفی در ساختار را جبران می‌کند [2]. برای مطالعه تأثیر افزودن اکسید روی، بر رفتار تبلور نمونه‌های شیشهٔ حاوی این اکسید، همهٔ نمونه‌ها به‌صورت جداگانه در ۲دمای ۷۵۰ و ۱۱۰۰درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شدند. نتایج XRD در قسمت‌های الف و ب در شکل ۲ ارائه شده است. نتایج این آنالیز نشان می‌دهد که فازهای آنورتیت و آپاتیت مهم‌ترین فازهای متبلورشده در همهٔ نمونه‌ها هستند. عملیات حرارتی در دمای 750°C منجر به تبلور آپاتیت می‌شود، درحالی‌که افزایش دما تا 1100°C منجر به تبلور فاز آنورتیت

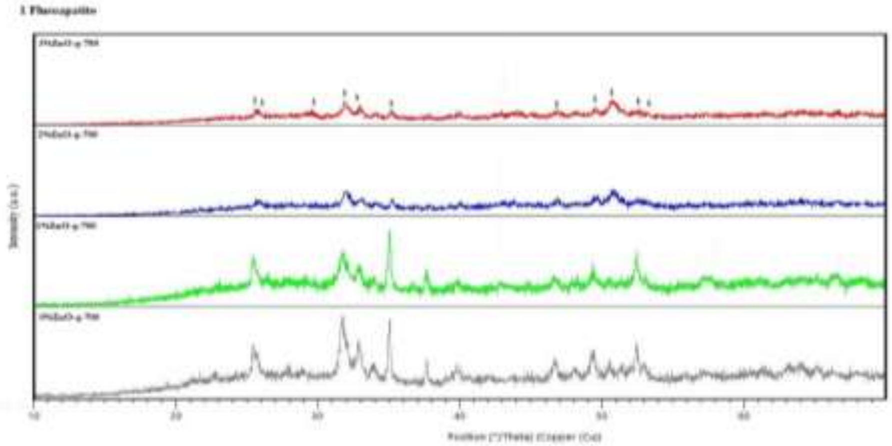
می‌شود. مقایسه نتایج XRD نمونهٔ ZnO۰ با دیگر نمونه‌ها نشان می‌دهد که اکسید روی نقشی در تغییر نوع فازهای متبلورشده نداشته است. همان‌گونه که شکل ۲ نشان می‌دهد، پس از عملیات حرارتی به‌مدت ۳ساعت در دمای 750°C و 1100°C با افزایش مقدار ZnO از شدت پیک‌های XRD کاسته می‌شود. همان‌گونه که نتایج DTA نیز نشان داد، افزایش مقدار اکسید روی، شدت تبلور فازهای بلورین را تحت‌تأثیر قرار می‌دهد و این استحاله را به دماهای بالاتر منتقل می‌کند.



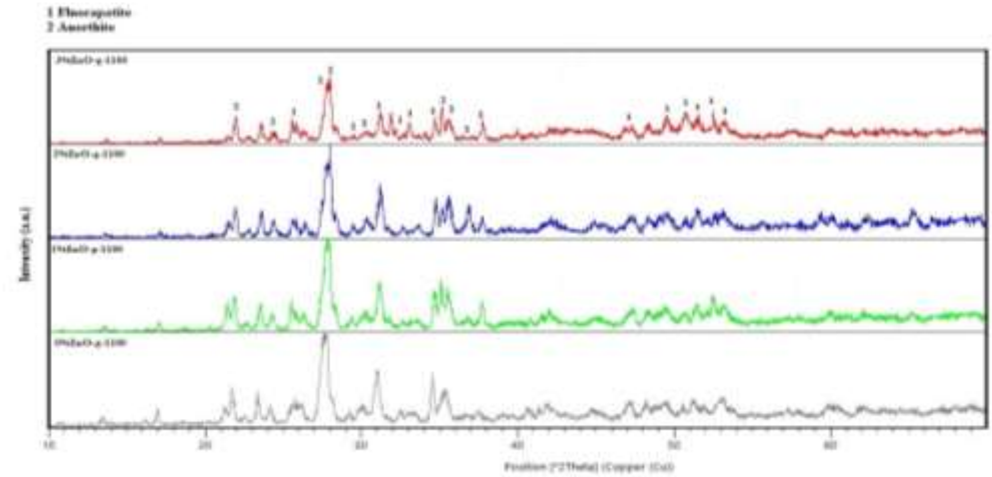
شکل ۱ آنالیز حرارتی افتراقی برای ٤ کد نمونهٔ شیشه‌ای

جدول ۲ دماهای مربوط به پیک تبلور ۲فاز و دمای شیشه‌ای‌شدن در شیشه‌های تحت آزمون

کد نمونه	T_g (°C)	T_{C1}(°C)	T_{C2}(°C)
0ZnO	۵۲۵	۷۵۰	۸۲۵
1ZnO	۵۷۵	۷۷۵	۸۴۰
2ZnO	۵۷۵	۷۸۵	۸۷۰
3ZnO	۵۵۰	۷۷۵	۸۵۰



(الف)

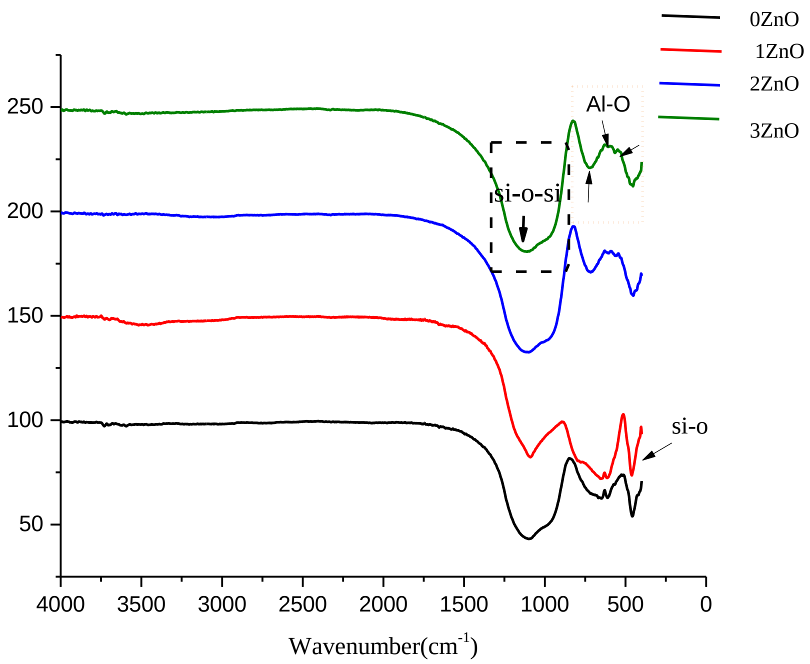


(ب)

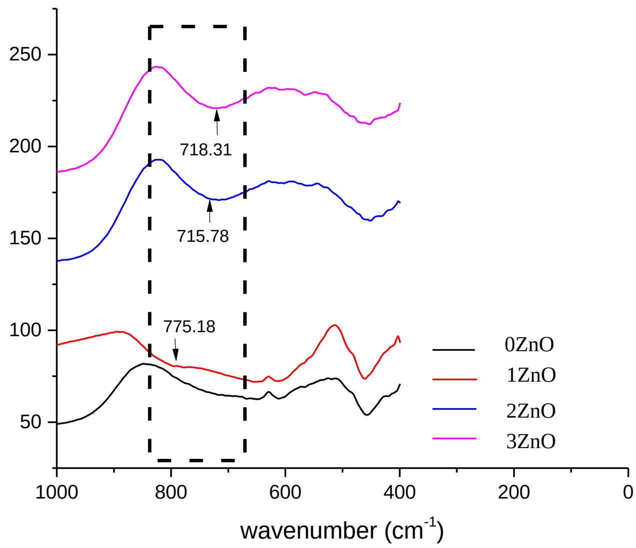
شکل ۲ نتایج XRD نمونه‌های عملیات حرارتی‌شده در: (الف) 750°C و (ب) 1100°C به‌مدت ۳ساعت

شــکل ۳ نتایج آنالیز FTIR نمونه‌های شـیشـهٔ حاوی مقادیر متفاوت اکسید روی را نشان می‌دهد. در همهٔ ٤ نمونه پیک‌های جذبی قوی در محدودهٔ cm^{-1} ۱۳۵۰–۱۰۰۰ دیده می‌شـود. این طول موج همراه با پیک موجود در ٤٥٠cm^{-1} پیک‌های مشخصهٔ مربوط به ارتعاشات پیوندی سیلیسیم هســتند. پیک جذبی وسـیع در محدودهٔ cm^{-1} ۱۳۰۰–۸۰۰ شامل ۳پیک مشخصهٔ Si-O-Si است که این ۳باند مربوط به ارتعاشات متقارن کششی و خمشی‌اند. پیک موجود در عدد موج ٤٥٠cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاشات خمشی Si-O است [15-17]. عدد همســـایگی اکسـیژن‌های غیر پل‌زن در تراهدرال‌های SiO_4 در این ۲پیک جذبی باهم متفاوت بوده اســت [15-17]. پیک‌های جذبی Al-O که در ۲محدوده cm^{-1} ٦٥٠–٥٠٠ و cm^{-1} ۹۰۰–٦٥٠ دیده می‌شـوند، به‌ترتیب مربوط به ارتعاشـات کشـشـی AlO_4 و AlO_6 هسـتند [17]. همان‌گونه که شکل ٤ نشان می‌دهد، در محدودهٔ عدد موج cm^{-1} ۷۰۰ در نمونهٔ ZnO۰ پیکی مشاهده نمی‌شود، اما با افزایش مقدار اکسـید روی، در ابتدا در نمونهٔ ZnO۱ شانه‌ای در عدد موج cm^{-1} ۷۷۵/۱۸ مشاهده می‌شود. این شـانه در نمونه‌های ZnO ۲ و ZnO۳ به یک پیک شـارپ به‌ترتیب در محدوده ۷۱۵/۷۸cm^{-1} و ۷۱۸/۳۱cm^{-1} تبدیل می‌شود. براساس آنچه پیش از این بیان شد، این پیک مربوط به ارتعاشات کششی AlO_4 است. پیک‌های مشاهده‌شده در

محدودۀ $500-650 cm^{-1}$ نیز همان‌طور که گفته شد، مربوط به ارتعاشات کششی آلومینیم در عدد کوردیناسیون ٦ است. در نمونه‌های ۱ZnO و ۰ZnO در محدودۀ $1630 cm^{-1}$ پیک مربوط به جذب آب دیده می‌شود که این پیک جذبی کوچک در نمودارهای دیگر قابل شناسایی نیست. در نمونه ۱ZnO پیک وسیع موجود در محدودۀ $1000-1350 cm^{-1}$ که به ارتعاشات کششی Si-O-Si مربوط است، به پیک شارپ تبدیل شده است که این امر می‌تواند مرتبط با تغییرات ساختاری در نمونه باشد.

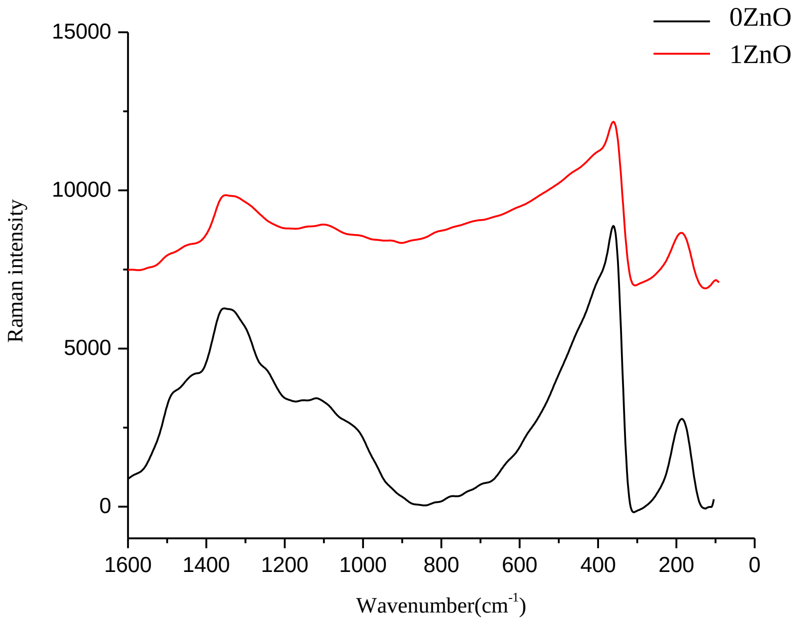


شکل ۳ نتایج FTIR نمونه‌های شیشه

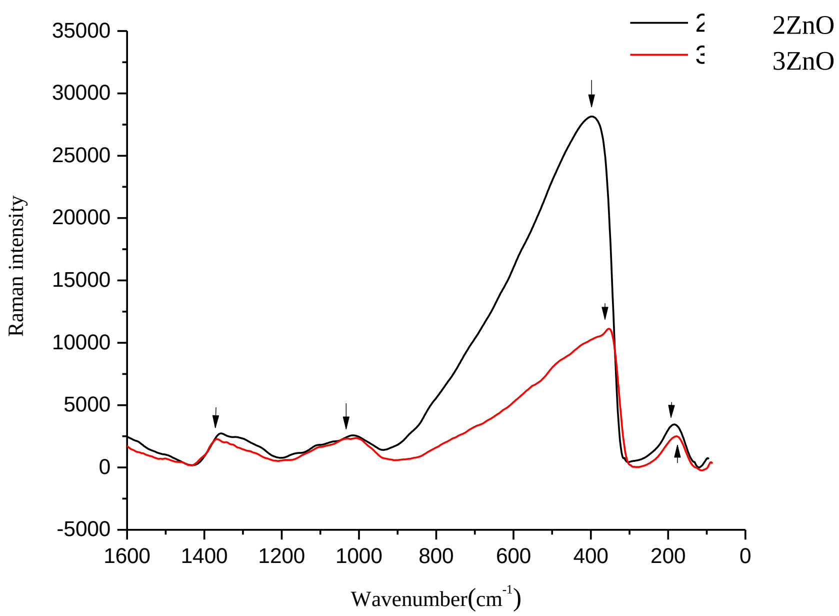


شکل ٤ محدودۀ طول موج مربوط به پیک‌های مربوط به Al-O در ساختار شیشه

طیف‌سنجی رامان برای کامل‌کردن اطلاعات در حوزۀ پیوندها، به‌عنوان مکمل در کنار آزمون FTIR انجام می‌شود. شکل‌های ۵ و ٦ نتایج طیف‌سنجی رامان شیشه‌های تهیه‌شده را نشان می‌دهد. تحلیل FTIR مربوط به نمونۀ ۲ZnO و ۳ZnO مشابهت در پیوندهای موجود در این ۲نمونه را نشان داد. نتایج رامان نیز مؤید همین موضوع است. برای سهولت در تشخیص، نمودار و اطلاعات مربوط به ۲نمونۀ ۰ZnO و ۱ZnO و همچنین ۲ZnO و ۳ZnO در ادامه به‌ترتیب و به‌صورت جداگانه در شکل‌های ۵ و ٦ جدول ۳ ارائه شده است.



شکل ۵ نمودار طیف‌سنجی رامان نمونه‌های 0ZnO و 1ZnO



شکل ٦ نمودار طیف سنجی رامان نمونه‌های ۲ZnO و ۳ZnO

جدول ۳ پیک‌های تشخیص‌داده‌شده در طیف رامان نمونه‌های ۰ZnO، ۱ZnO ، ۲ZnO و ۳ZnO

۰ZnO	۱ZnO	۲ZnO	۳ZnO
۱۸۶cm^{-1}	۱۷۹ cm^{-1}	۱۸٤ cm^{-1}	۱۷۸ cm^{-1}
۳٦۱ cm^{-1}	۳۵۸ cm^{-1}	۳۹۷ cm^{-1}	۳۵۸ cm^{-1}
۱۱۱۹ cm^{-1}	--	۱۰۱٦ cm^{-1}	۱۰۰۸ cm^{-1}
۱۳۵٤ cm^{-1}	۱۳٦۰ cm^{-1}	۱۳۵۷ cm^{-1}	۱۳٦۷ cm^{-1}

در مطالعات رامان، ارتعاشات سیلیسیم در ساختار تتراهدرال را به ٤گروه تقسیم شده است و به‌صورت SinQ بیان می‌شود که n تعداد اکسیژن‌های پل‌زده‌نشده در یک ساختار تتراهدرال را نشان می‌دهد. در ساختار تتراهدرال سیلیسیم عدد n می‌تواند از ۰ تا ٤ تغییر کند [17].

باند مشاهده‌شده در محدودهٔ ۱۰۰۰cm^{-1} مربوط به ارتعاش گروه‌های ساختاری SiQ_4 است. حضور کاتیون‌های دوظرفیتی ممکن است به ایجاد چنین پیوندی منجر شده باشد. تحقیقات نشان می‌دهد حضور یون کلسیم و منیزیم منجر به جابه‌جایی طول موج به‌سمت اعداد کوچک‌تر می‌شود. همچنین یون کلسیم به‌دلیل شعاع بالاتر نسبت به منیزیم در تغییر طول موج پیوند بیشتر اثرگذار بوده است [17]. یون روی به‌دلیل مشابهت اندازهٔ شعاع با یون منیزیم و مشابهت بار احتمالاً رفتار مشابه از خود نشان‌می‌دهد، بنابراین با اضافه شدن یون روی در نمونهٔ ۳ZnO نسبت به نمونهٔ ۲ZnO شاهد کاهش فرکانس هستیم. هرچند اضافه شدن مقدار کمی از این یون تأثیر کمی در جابه‌جایی فرکانس پیوند داشته است. فرکانس موجود در محدوده‌های ۱۷۸cm^{-1} و ۱۸٤cm^{-1} مرتبط با ارتعاشات مشخصهٔ Si-O-Si است. همچنین در شیشه‌های آلومینو سیلیکات می‌توان این فرکانس های پایین (محدوده۱۰۰) را مرتبط با پیوند های ناشی از حضور کاتیون سدیم در ساختار دانست که به‌دلیل اضافه‌شدن آلومینا به ساختار، به محدوده‌های فرکانس بالاتر منتقل شده‌اند. باندهای موجود در محدودهٔ فرکانس‌های پایین ۲۰۰-٤۰۰cm^{-1} مرتبط با حضور کاتیون‌های اصلاح‌کننده در ساختارند و فرکانس شناسایی‌شده در محدودهٔ ۳۵۳cm^{-1} و ۳۹۷cm^{-1} می‌توانند مربوط به مجموع فرکانس ارتعاشی شبکهٔ SiO_4 و Ca-O باشد. گزارش شده‌است که [18] اضافه‌شدن ZnO به ساختار سبب انتقال این پیک به‌سمت اعداد کمتر می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با اضافه‌شدن اکسید روی، باند مشخص‌شده از ۳۹۷cm^{-1} به ۳۵۳cm^{-1} انتقال یافته و شدت آن به‌طور واضحی کاهش یافته است. پیوندهای اکسیژن با کاتیون در این فرکانس ظهور می‌کند که به‌دلیل اضافه‌شدن یون روی در ساختار این انتقال اتفاق می‌افتد [18]. فرکانس ۱۳۵۷cm^{-1} و ۱۳٦۷cm^{-1} مربوط به ارتعاشات متقارن P-O است [19,20]. مشاهده می‌شود با اضافه‌شدن یون روی، طول موج به‌سمت اعداد کمتر می‌رود. نتایج میکروسختی برای نمونه‌های شیشه در جدول ٤ ارائه شده است. نیرو و زمان اعمالی به‌ترتیب ۵۰گرم و ۲۰ثانیه بوده است. نرمال‌بودن نمونه‌ها با استفاده از آزمون K-S مطالعه شد. نتایج این آزمون در جدول ۵ آورده شده است. همان‌طور که نتایج جدول‌های ٤ و ۵ نشان می‌دهد، آزمون K-S برای همهٔ متغیرهای تحقیق در ناحیه پذیرش فرض صفر آماری قرار گرفت. بنابراین، داده‌ها در هر گروه با احتمال ۹۵درصد نرمال هستند. پس دربارهٔ این متغیرها می‌توان از روش‌های آماری پارامتریک مانند آنالیز واریانس یک‌جهته استفاده کرد.

برای مقایسهٔ معنادار‌بودن تفاوت سختی در گروه‌ها، از تحلیل واریانس یک‌راههٔ ANOVA استفاده شده است. نتایج این آزمون در جدول ٦ ارائه شده است. در این آزمون ۲فرض اولیه عبارت‌اند از:

H0: تفاوت معناداری بین نمونه‌ها وجود ندارد.

H1: تفاوت معناداری بین نمونه‌ها وجود دارد.

جدول ٤ عدد سختی نمونه‌های شیشه‌ای بر مبنای سختی‌سنجی ویکرز

نمونه	0ZnO	1ZnO	2ZnO	3ZnO
متوسط	٦۷۷ ± ۱۰۰	۷۷۰ ± ۱۲۰	۸۱٦ ± ۵۰	۷۹۳ ± ۹۰

جدول ٥ تعیین نرمال‌بودن داده‌های سختی‌سنجی نمونه‌های شیشه

متغیر	تعداد	آماره z	نتیجه
ZnO۰	۸	۰/۰٦۸	نرمال است
ZnO۱	۸	۰/۱۲۲	نرمال است
ZnO۲	۸	۰/۰٤٦	نرمال است
ZnO۳	۸	۰/۲۹۹	نرمال است

جدول ٦ نتایج تحلیل واریانس یک‌راهۀ ANOVA برای مقایسۀ درصدهای مختلف اکسید روی

ANOVA	مجموع مربعات	درجۀ آزادی	F	F critic	نتیجه
بین گروه‌ها	۸۹۰۳۱/۵۱	۳	۷/٤۳	۲/۹٤	رد فرض صفر
داخل گروه‌ها	۱۱۱۸۸۹/٤	۲۸			
کل	۲۰۰۹۲۰/۹	۳۱			

باتوجه‌به جدول ٦ با احتمال ۹۵درصد، فرضیه صفر آماری رد می‌شود. به‌عبارت دیگر، دست‌کم بین ۲گروه از نمونه‌ها تفاوت معناداری وجود دارد. از نظر رتبه‌بندی در میان نمونه‌های تحت آزمون، نمونۀ ZnO۲ و نمونۀ ZnO ۰ به‌ترتیب دارای بیشترین و کمترین مقادیر سختی‌اند. این نتایج با نتایج آنالیزهای DTA و FTIR هم‌راستاست. سختی و پیوند شیمیایی در ساختار شیشه رابطۀ مستقیمی با یکدیگر نشان می‌دهند، به‌گونه‌ایی که با مستحکم‌ترشدن پیوندهای شیشه‌ای، ساختار مستحکم‌تری را شاهد خواهیم بود. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، با افزایش مقدار ZnO در ساختار تا میزان ۰/۰۲۵مول، تمایل به تبلور و جوانه‌زنی کاهش و پیوندهای شیشه‌ساز افزایش می‌یابد و درنتیجه ساختار شیشه مستحکم‌تر می‌شود. بنابراین، انتظار می‌رود مقادیر سختی در شیشه با مقادیر بالاتر ZnO مقدار بالاتری را نشان دهد. در نمونه‌های مطالعه‌شده در پژوهش اخیر، نمونه‌های حاوی ۱ و ۲گرم اکسید روی، مقادیر ریزسختی بالاتری در مقایسه با نمونه بدون افزودنی داشتند. این افزایش تا زمانی ادامه می‌یابد که نقش اصلاح‌کنندگی ساختار توسط یون روی بر افزایش پیوندهای شیشه‌سازی آلومینیم غلبه کند. بنابراین، با افزایش بیشتر مقدار اکسید روی تا مقدار ۳گرم، ساختار کلی شیشه بازتر می‌شود و مقادیر سختی کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

افزودن اکسید روی تا ۲گرم به ترکیب شیشۀ پایۀ آلومینوسیلیکاتی منجر به افزایش دمای تبلور فازهای بلورین در شیشۀ حاوی این اکسید شد. افزایش دمای تبلور نشان‌دهندۀ بهبود انسجام ساختار شیشه و خواص مکانیکی آن است. در صورتی که از این شیشه در ساخت سیمان‌های دندانی استفاده شود، در ترکیب سیمانی نهایی، خواص مکانیکی و ریزسختی بهبود خواهد یافت. آپاتیت و آنورتیت به‌ترتیب مهم‌ترین فازهای متبلورشده در شیشه پس از عملیات حرارتی در دماهای ۷۰۰ °C و ۱۱۰۰ °C بودند. با وجود تغییرنیافتن نوع و شدت باندهای موجود در ترکیبات شیشه، قدرت پیوند بالاتر این اکسید با آنیون اکسیژن بهبود چشمگیری در نتایج ریزسختی نمونه‌های حاوی ۲گرم اکسید روی را به‌همراه داشت. مقدار ریزسختی ویکرز شیشه‌های بدون افزودنی در حدود ۱۰۰ ± ٦۷۷ بود که با افزودن اکسید روی و افزایش مقدار آن تا ۲گرم، مقدار ریزسختی تا ۵۰ ± ۸۱۵ افزایش یافت. افزایش ریزسختی شیشه، ریزسختی سیمان حاوی آن را بهبود خواهد داد و درنتیجه خواص سطحی ترمیم مانند مقاومت سایشی می‌تواند افزایش یابد. مطالعات آماری نشان داد که بهبود صورت‌گرفته با $p < 0.05$ معنادار است.

مراجع

1. S. Shorvazi, F. Kermani, S. Mollazadeh, A. Kiani-Rashid, S. Kargozar, and A. Youssefi, “Coating Ti6Al4V substrate with the triple-layer glass-ceramic compositions using sol–gel method; the critical effect of the composition of the layers on the mechanical and in vitro biological performance,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Vol. 94, pp. 743–753, (2020).
2. F. Darvishian, S. Mollazadeh, and Z. Tayarani, “Highly improved biological and mechanical features of bioglass-ceramic / gelatin composite scaffolds using a novel silica coverage,” *Ceram. Int.*, Vol. 47, pp. 14048–14061, (2021).
3. Smedskjaer, Morten M., Randall E. Youngman, and John C. Mauro., "Impact of ZnO on the structure and properties of sodium aluminosilicate glasses: Comparison with alkaline earth oxides." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 381, pp. 58-64, (2013).
4. S. Mollazadeh, B. Eftekhari Yekta, J. Javadpour, A. Yusefi, and T. S. Jafarzadeh, “The role of TiO_2, ZrO_2, BaO and SiO_2 on the mechanical properties and crystallization behavior of fluorapatite-mullite glass-ceramics,” *J. Non. Cryst. Solids*, Vol. 361, pp. 70–77, (2013).
5. S. Mollazadeh, J. Javadpour, B. E. Yekta, T. S. Jafarzadeh, and A. Youssefi, “Synthesis and characterisation of dental composite materials reinforced with fluoroapatite-mullite glass-ceramic particles,” *Adv. Appl. Ceram.*, Vol. 112, pp. 294–300, (2013).
6. Armstrong, S., et al., "Adhesion to tooth structure: a critical review of "micro" bond strength test methods". *Dental Materials*, Vol. 26(2), pp. 50-62, (2010).
7. Bayne, S. C., et al., "Sturdevant's art and science of operative dentistry". *Chaper*, Vol. 7, pp. 307-44, (2006).
8. Wood, D., and Hill, R., "Glass ceramic approach to controlling the properties of a glass-ionomer bone cement". *Biomaterials*, Vol. 12.2, pp. 164-170, (1991).
9. Davis, H. B., et al., "Ion release from, and fluoride recharge of a composite with a fluoride-containing bioactive glass". *Dental Materials*, Vol. 30(10), pp. 1187-1194, (2014).
10. Khoroushi, M., and Keshani, F., "A review of glass-ionomers: From conventional glass-ionomer to bioactive glass-ionomer", *Dental research journal*, Vol. 10.4, pp. 411, (2013).
11. Xie, D., Zhao, J., Weng, Y., Park, J.G., Jiang, H., Platt, J.A., "Bioactive glass-ionomer cement with potential therapeutic function to dentin capping mineralization", *Eur J Oral Sci*. Vol. 116, pp. 479–87, (2008).
12. Yli-Urpo, H., Lassila, L.V., Närhi, T., Vallittu, P.K., "Compressive strength and surface characterization of glass ionomer cements modified by particles of bioactive glass", *Dent Mater*. Vol. 21, pp. 201–9, (2005).
13. F. Kermani, S. M. Beidokhti, F. Baino, Z. Gholamzadeh-Virany, M. Mozafari, and S. Kargozar, “Strontium- and cobalt-doped multicomponent mesoporous bioactive glasses (MBGS) for potential use in bone tissue engineering applications,” *Materials (Basel)*., Vol. 13, pp. 1348-1368, (2020).
14. A. Fathi et al., “Three-dimensionally printed polycaprolactone/multicomponent bioactive glass scaffolds for potential application in bone tissue engineering,” *Biomed. Glas*., Vol. 6, pp. 57–69, (2021).

15. F. Kermani, A. Gharavian, S. Mollazadeh, S. Kargozar, A. Youssefi, and J. Vahdati Khaki, “Silicon-doped calcium phosphates; the critical effect of synthesis routes on the biological performance,” *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 111, pp. 110828, (2020).
16. F. Kermani, S. Kargozar, Z. Tayarani-Najaran, A. Yousefi, S. M. Beidokhti, and M. H. Moayed, “Synthesis of nano HA/βTCP mesoporous particles using a simple modification in granulation method,” *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 96, pp. 859-871, (2019).
17. Aronne, A., S. Esposito, and P. Pernice. "FTIR and DTA study of lanthanum aluminosilicate glasses." *Materials chemistry and physics*, Vol. 51, pp. 163-168, (1997).
18. Anand, Vikas, K. J. Singh, and Kulwinder Kaur. "Evaluation of zinc and magnesium doped 45S5 mesoporous bioactive glass system for the growth of hydroxyl apatite layer." *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 406, pp. 88-94, (2014).
19. F. Kermani, S. Mollazadeh, S. Kargozar, and J. V. Khakhi, “Solution combustion synthesis (SCS) of theranostic ions doped biphasic calcium phosphates; kinetic of ions release in simulated body fluid (SBF) and reactive oxygen species (ROS) generation,” *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 118, pp. 111533, (2021).
20. F. Kermani, S. Mollazadeh, S. Kargozar, and J. V. Khakhi, “Improved Osteogenesis and angiogenesis of Theranostic ions doped calcium phosphates (CaPs) by a simple surface treatment process: A state-of-the-art study,” *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 124, pp. 112082, (2021).